PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

10-261415

(43)Date of publication of application: 29.09.1998

(51)Int.CI

H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

(21)Application number: 09-063471

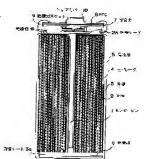
(22)Date of filing: 17.03.1997 (71)Applicant : SONY CORP (72)Inventor: SUGANO NAOYUKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery to realize battery capacity characteristics which are not obtained by the conventional preparation of lithium-manganese composite oxide.

SOLUTION: A positive electrode 2 selected from lithium-manganese composite oxide (LiMn2O4. Li1+zMn2O4, Li2MnO2 or the like) represented by the general formula LixMnOy, and a negative electrode 3 using a material capable of being doped/undoped with lithium metal. lithium alloy and lithium are caught in a center pin 1 through a separator 4 to form an electrode element to be inserted into a battery can 5 through an insulating plate 6. A negative electrode lead 3a of the electrode element is deposited on the bottom of the battery can 5. With a positive electrode lead 2a deposited on a safety valve 7, a PTC(Positive Temperature Coefficiency) 8 and a top cover 10 are placed through an insulating gasket 9 made of polypropylene, and are bonded to the battery can 5.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(II)特許出願公開番号 特開平10-261415

(43)公開日 平成10年(1998) 9月29日

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 7 百)

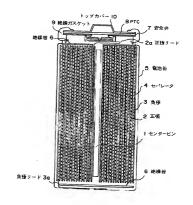
		香堂嗣次	未萌求 請求項の数3 〇L (全 7 頁)
(21)出願番号	特願平9-63471	(71) 出願人	000002185
(22) 出顧日	平成9年(1997)3月17日 -	(72)発明者	ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 従来のリチウムマンガン複合酸化物の製法では得られない電池容量特性を実現する非水電解被二次電池を提供する。

【解決手段】 センターピン1に、Li・Mn〇,なる 一般式で表されるリチウムマンガン接合酸化物(LiMn2)04、Li1・Mn2)04、Li1・Mn2)04、Li1・Mn2(04、Li1・E) り選択される正極 2と、リチウム金属、リチウムをドープ・脱ドープ可能な材料等を用いる負極 リチウムをドープ・脱ドープ可能な材料等を用いる負極 成し、その電極素子を形成し、その電極素子を発し、これの指揮素子を配換し、その電極素子の負極リード3aは電池缶5の缶底に売する。 正極 リード2aは安全弁7に溶着し、ポリプロピレン製の絶縁ガスケット9を介してPTC8、トップカバー10を載置して電池缶5に接合して構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極の活性物材料として一般式Lix M nOy で示されるリチウムマンガン複合酸化物を用いる 非水電解液二次電池において、

前記正極の活性物材料は、

前記正極の活性物材料の成形前のタップ密度が1.7g / c m3 以上、2. 1 g/c m3 以下の範囲を有すると ともに.

前記正極の活性物材料合剤の成形後の密度が2.6g/ cm^3 以上、3.05 g/ cm^3 以下の範囲を有する材 10 を得ることが可能であることが判明した。また、Sol 料であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記正極の活性物材料は、 LiMn2 O4 , Li1+2 Mn2 O4 およびLi2 Mn O3 のうち、少なくとも1種より選択されることを特徴 とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。 【請求項3】 前記正極の活性物材料は.

LiMn2 O4 またはLi2 Mn2 O3 より選択される とともに、

粉末X線回折測定法における回折ピーク強度比が回折面 (311)対(400)において1.10ないし1.2 20 0 の範囲を有し、かつ熱重量分析における熱重量変化温 度が800℃以下を有する材料であることを特徴とする 請求項1に記載の非水電解液-水醤油

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、いわゆるスピネル 系リチウムマンガン酸化物を正極の活性物材料とする非 水電解液二次電池の電池容量特性および充放電サイクル 寿命特性の改善に関する。

【0002】近年の電子技術の進歩により電子機器の高 30 性能化が進み、電子機器に使用される電池の高エネルギ 一密度化の要求が高まっている。このような要望に沿う 二次電池として非水電解液二次電池が期待され開発が進 められている。従来から、非水電解液二次電池の負極と してリチウム金属やその合金を用いることが検討されて きたが、リチウム電極は充放電サイクル性能に問題を残 しており、未だ実用には至っていない。このような状況 において、最近、負極にリチウムがドープ・脱ドープ可 能な炭素材料を用いる二次電池が実用されはじめてい 次電池を用いたビデオカメラや携帯電話機など大幅な小 型・軽量化が図られるようになった。

【0003】リチウムイオン二次電池に用いられている 正極材は、LiCoO2、LiNiO2が主として用い られる。周知のようにコバルトやニッケル化合物は世界 的にも稀少な金属材料であり、価格も鉛やマンガン化合 物などと比較して高価なものである。従って、このよう な材料を使用する二次電池は、他の電池と比較してコス ト的に不利なことから、小型・軽量が要求される携帯用 機器の用途に限定して採用されているのが実状である。

【0004】一方、コバルトやニッケル化合物に代わる 正極材として、特にリチウムマンガン複合酸化物の検討 がなされている。これに係わる先願として、例えば米国 特許4366215号、4980251号、52407 94号、および特開平8-17471号公報などを挙げ ることができる。

2

【0005】しかしながら、これらのスピネル型リチウ ムマンガン複合酸化物についての知見・性状が必ずしも 充分ではなく、種々の製法によって可逆性の異なる材料 id State Ionics69 (1994) P5 9においては、Lix Mn2 O4 にLi、Mn、Znイ オンをドープした材料における容量と可逆性に関する検 討がなされている。

【0006】このように、種々のリチウムマンガン複合 酸化物について、その組成および製造方法が検討されて いるが、現状では電池材料として最適なリチウムマンガ ン複合酸化物に関する知見は極めて少なく、均質で充放 電特性に優れ、かつ工業的に多量に製造できる技術は確 立されていないのが実状である。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる観点に 鑑みてなされたもので、その課題は、従来のリチウムマ ンガン複合酸化物の製法では均質で充放電特性に優れた 電池が得られ難いという問題を改善し、電池容量特性や 充放電サイクル寿命特性に優れ、かつ実用に供する正極 材の製造を可能とする非水電解液二次電池を提供するこ とである。

[00008]

【課題を解決するための手段】上述した本発明の課題を 解決するために以下の手段を講じた。すなわち、本発明 の非水電解液二次電池の基本的な構成として、正極の活 性物材料(正極材)として一般式Lix MnOy (Li Mn2 O4 、Lii+z Mn2 O4 、Li2 MnO3 など から選択される) で示されるリチウムマンガン複合酸化 物を用いる非水電解液二次電池において、正極の活性物 材料は、成形前のJIS法タップ密度が1.7g/cm 3 以上および2. 1g/cm3 以下の範囲を有するとと もに、成形後の合剤密度が2.6g/cm³以上および る。かかるリチウムイオン二次電池の出現に伴って、二 40 3.05g/cm³以下の範囲を有する材料であること を特徴とする

> 【0009】また、正極の活性物材料は、LiMn2 O 4 またはLi2 Mn2 O3 より選択されるとともに、粉 末X線回折測定法における回折ピーク強度比が回折面 (311) 対 (400) において1.10ないし1.2 0 の範囲を有し、かつ熱重量分析における熱重量変化温 度が800℃以下を有する材料であることが望ましい。 【0010】本発明における正極の活性物材料は、電極 材料として要求される材料均質性、反応の均質性、高充 50 填性、および材料生産性などの諸特性において、その全

てを満足するものである。これにより、本発明の非水電 解液二次電池では、従来のリチウムマンガン複合酸化物 の製法では得られなかった電池容量特性の向上や充放電 サイクル寿命特性に優れた非水電解液二次電池を実現で きる。

[0011]

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態 について図面を参照して詳細に説明する。

【0012】先ず、図1を参照して本発明の非水電解液 二次電池の概略構成を説明する。図1は本発明の非水電 10 解液二次電池のセル内部を示す概略断面図である。

【0013】図1における本発明の非水電解液二次電池は、センターピン1に、シート状を成して正極リード2 aを備えた正極2と、同じくシート状を成して負極リード3 aを備えた負極3とを、微多孔性ポリプロピレシスルムのセパレータ4を介して巻き込んで渦巻き状の電極素子を形成し、その電極素子を電池缶5に絶縁板6を介して内挿した構造となっている。電極素子として参助り後の負種リード3 aは電池缶5の田底に溶着される。正極リード2 aは安全半7に溶着され、ポリプロピン製の絶縁ガスケット9を介してPTC(Positive Temper ature Coefficiency) 8、トップカバー10を電池缶5にかしめ接合して構成される。

【0014】 本発明の特徴事項として、正極2は、Li Mn O,なる一般式で表されるリテウムマンガン複合 酸化物であるLi Mn 2 O4 、Li*1 Mn 20 などより選択される単独または混合物を使用する。これらの材料の備える要件は、クップ密度が

1. 7~2. 1 g / c m³ の範囲にあり、成形した電極 30 中における密度が 2. 6~3. 05 g / c m³ の範囲を 有することである。

[0015] 正極材の他の契件として、粉末X線回折測定での回折ピーク強度比(311): (400)=1.10~1.20を有し、かっ熟重量変化温度が800で以下を示す材料であれば何れも適応可能である。マンガン顔は、例えば炭酸マンガンや硝酸マンガン、硫酸マンガン、酢酸マンガン等を直接または加熱人酸化したもの、電解二酸化マンガン、化学合成二酸化マンガン、Mn2 OaおよびMn3 O4等の何れもが適応可能である。

[0016] 本発明の非水電解被二次電池の負極3としては、リチウム金属、リチウム金人、およびリチウムをドープ・脱ドープ可能な投票や合金が使用可能である。
[0017] 本発明の電解液としては、炭酸プロピレン、炭酸シオテル、炭酸・メチル、炭酸・メチル、炭酸・メチル、炭酸・カーボネート、ジメトキシエタンやアトラヒドロフラン・等のエーテル化合物、アプチロラクトン等の環状エステル類、スルホラン類等の有機熔線にLiPF。 1 1 8

F4、LiCF3 SO3、LiClO4、LiAsF6等の電解質を溶解させた非水電解液が使用可能である。 【0018】次に、図1を参照しながら本発明の非水電解液一次電池の具体的な実施例および比較例につき、順次窓助する。

【0019】実施例1

本発明の非水電解液二次電池における正極2を作成するにあたり、3酸化2マンガンと反検リチウムをMn:Liにの原子比で2:1.03に計量し、現象を用いて混合する。これをアルミナ製坩堝に入れて電気炉中の空気雰囲気下400℃で3時間熱処理して重温に戻す。これを再度乳鉢を用いて混合し、電気炉中の空気が増末X線測定位で12時間熱処理する。室温冷却後、粉末X線測定法にて測定した結果、スピネル型リチウムマンガン酸はMn: Mn2 〇4 に一数するピークを示した。このLiMn2 〇4 のピーク強度比は回折面(311):(400)=1:1、13であった。また、JIS法タップ密度は1、85g/cm³であった。

【0020】こうして得られたLiMn2 O4 を90重量%と罅電材としてグラファイト6重量%、結着材としてポリフッ化ビニリデン(PV dF)を4重量%混合し、溶剤メチル2ピロリドンを加えて合剤ベーストとする。この正極合剤ベーストを20μmのアルミニウム箔に両面均一に塗布・乾燥してロールプレス機を用いて加圧成形した後、所定の寸法に裁断し、端部に正極リード2aを溶着して正極2とする。この時の正極2の合剤密度は2.85g/cm³であった。

【0021】本発明に係わる負種3は、出発原料として 石油ビッチを用い、これを酸素雰囲気中で1000での 条件で境成处理し、いかめる酸素機能した炭素材料を砂砕して粗粒状の炭素材料を得る。この粗粒状の炭素材料 は平均粒径20μm、粉末X線即が法における結晶子の は(002)の面間隔が037であった。この炭素材 料90重量%と結着剤PVdF10重量%とを混合し 溶剤としてNメチル2ピロリドンを加えて合剤・ベースト とする。この食種合剤・ベーストを厚き10μmの網管に 両面均一に塗布・乾燥し、ロールプレス機を用いて加速 成形した後、所定の寸法に截断して端部に負極リード3 高溶着と可模器3とする。

40 【0022】これら正帳2、負帳3を、セパレータ4と してポリプロピレン製数多孔膜を介して正帳2ーセパレータ4-負極3ーセパレータ4の頭に積層して多数巻回し、外周をサーキットテープで固定する。こうして作成した電極素子を削述の電池的5に挿入し、正極リード2aは万ルミニウム製の安全来7に溶着し、負極リード3aは缶底に溶着する。

シュナル、灰眼シフロヒル、灰眼エナルメチル等の側状 カーボネート、ジメトキシェタンやデトラヒドロフラン 等のエーテル化合物、ップチロラクトン等の環状エステ ル類、スルホラン類等の有機溶媒にLiPF。、LiB 50 池を作成した。

【0024】実施例2

本発明の非水電解液二次電池の実施例2として、実施例 1 と同じ正極材料および負極材料を用い、正極のロール プレス後の合剤密度のみを3、0g/cm³ に変更して 同一条件の円筒状電池を作成した。

5

【0025】実施例3

本発明の非水電解液二次電池の実施例3として、3酸化 2マンガンと炭酸リチウムをMn: Liの原子比で2: ミナ製坩堝に入れて電気炉の空気雰囲気下400℃の条 件で3時間熱処理して室温に戻す。これを再度乳鉢で混 合し、坩堝に入れて電気炉中の空気雰囲気下750℃で 1 2時間熱処理する。室温冷却後、粉末 X線測定法にて 測定した結果、スピネル型LiMn2 O4 に一致するピ ークを示した。このLiMn2 O4 のピーク強度比は回 折面(3 1 1):(4 0 0)=1:1、1 3 であった。 また、JIS法タップ密度は1、90g/cm³ であっ

【0026】この正極材料を用いて実施例1と同様の方 20 法で正極2を作成する。この時の合剤密度は2.60g /cm³とし、負極3は実施例1と同じものを用いた。 以下、実施例1と同様にして同一形状の円筒状電池を作 成した。

【0027】実施例4

本発明の非水電解液二次電池の実施例4として、実施例 3と同じ正極材料および負極材料を用い、正極のロール プレス後の合剤密度のみを2.80g/cm³として同 一条件の円筒状電池を作成した。

【0028】実施例5

本発明の非水電解液二次電池の実施例5として、実施例 3と同じ正極材料および負極材料を用い、正極のロール プレス後の合剤密度のみを3.05g/cm³として同 一条件の円筒状電池を作成した。

【0029】比較例1

実施例1で作成した電池との性能比較のため、正極のロ ールプレス後の合剤密度のみを 2. 50 g / c m³ と し、正極材料および負極材料などは実施例1と全く同様 にして、直径18mm、高さ65mmの円筒状電池を試 作した.

【0030】比較例2

本発明の非水電解液二次電池の比較例 2 として、前述の 実施例3と同様の正極材料および負極材料を用い、正極 のロールプレス後の合剤密度のみを3.10g/cm³ として同一条件の円筒状電池を試作作成した。なお、電 極の密度を3、10g/cm3以上に上げることは出来 なかった。

【0031】比較例3

本発明の非水電解液二次電池の比較例3として、炭酸マ

Li=2:1.04に計量し、実施例1と同様の方法で 混合・熱処理を行う。このようにして得られた材料は粉 末X線測定法にて測定した結果、スピネル型LiMn2 O4 に一致するものであった。この時の熱重量変化温度 は770℃を示した。このようにして得られたLiMn 2 O4 のピーク強度比は回折面 (311): (400) = 1 : 1. 0 5 であり、 J I S 法タップ密度は 1. 5 5 g / cm^3 であった。実施例 1 と同じ方法にて作成した 正極の合剤密度は2. 45g/cm³であった。以下、 1. 04に計量し、乳鉢を用いて混合する。これをアル 10 実施例1と同様の負極材料を用いて同一条件の円筒状電

池を試作した。

【0032】これら実施例1~5および比較例1~3に ついて、以下の条件にて充放電特性を測定するととも に、グラフ化して各々特性値を求めた。すなわち、充電 電流0.4Aおよび上限電圧4.2Vの設定にて7時間 充電後、0.5Aの電流にて終止電圧2.5Vまで放電 させる。その後、充電電流1A、上限電圧4.2V、放 電電流 0. 5 Aにて終止電圧 2. 5 Vまで放電させる繰 り返し試験(いわゆるサイクル試験)を10回行った。 この時の1サンプルを用いて上記サイクル試験を継続し て行うとともに、その放電容量変化を確認した。残りサ ンプルにて放電電流のみを変化させながら容量確認をす る試験(いわゆる負荷特性試験)を行った。

【0033】上記試験結果について、図2ないし図4を 参照して説明する。図2は本発明の非水電解液二次電池 における電池容量特性試験の結果を示すグラフであり、 図3は本発明の非水電解液二次電池における負荷特性試 験の結果を示すグラフであり、図4は本発明の非水電解 液二次電池における充放電サイクル特性試験の結果を示 30 すグラフである。

【0034】図2および図3の試験結果に示される如 く、電極材料の充填密度とロールプレス後の電極の合剤 密度には適正範囲があり、電池容量特性や充放電サイク ル寿命の向上および大電流における負荷特性を共に満足 するには、電池の作成条件が重要な要素であることが判 る。すなわち、図2に示すように、ロールプレス後の合 剤密度を高めた実施例4および実施例5においては放電 容量が増加するとともに、図3に示すように、大電流に おける負荷特性にも優れていることが判る。

【0035】電極の合剤密度を高め過ぎると、図4に示 されるように、充放電サイクル寿命性能の低下が顕著と なる。また、充放電サイクル寿命性能の低下は急速に加 速されることから、容量向上の効果を相殺してしまう虞 れがあることが確認された。

【0036】以上の試験結果から次のようなことが知見 される。第1には、電極材料の充填性と電極の合剤密度 とは密接な関係があり、材料粒子に空隙を有し、電極と しても活性物と導電材の他に液の満たされる空間を有し ていることが要件として重要である。すなわち、電極合 ンガン(MnCO3) と炭酸リチウムを原子比でMn: 50 剤密度が2.6~3.05g/cm³を有する正極のロ

ールプレス後の成形電極であることが優れた充放電性能 を示すものである。

【0037】第2には、正極のロールプレス後の合剤密度は2.5g/cm³以下になると電池容量が低下して 充分な性能が得られない。この理由としては、活性物と 導電材の機能が少なくなるためと考えられる。

【0038】第3には、従来からのタップ密度が2.1 ほ/cm³ 超を示す電解一酸化マンガンとリチウム化合 物から合成した粉末材料 LiMn² O4では、充放電性 能を満足することはできない。従って、本発明に示され 10 お材料および電極の作成が法により得られる電権材料を 用いることで完放電サイクル特性およびエネルギー密度 を満足する電池となり得る。

【0039】第4には、本発明のマンガン系電極材料を用いた電極作成方法により、他のコバルトやニッケル材料のリチウムイオンニ次電池に比較して不利となっていた電池容量や電流負荷族存性を大きく改良することができる。しかも充放電サイクル寿命においても略同一性舵を確保することができる。すなわち、電極合制密度を2、6~3、05g/cm³の範囲に調整することこと20により、電極内部での空隙(液の充填空間)を確保する

ことができ、高容量の電池を製造できる。 【0040】第5には、高密度に充填した電極材料として、粉末と解析が測定における回折ビーク強度比が同すっる材料が適当であり、かつ熱重量変化温度が800℃以下を有することが長期のサイクルで安定に使用できる重要なポイントである。これ以外の正極材料では、基本的な雰命サイクル性能が伴わず、電池の性能が得られない

結果となってしまう虞れがある。 【0041】このように、電極材料としては、正極合剤 を観適する際およびロールプレス後の何れの状態におい ても台剤密度が重要となっており、本発明に示される範 題を有する材料を用いることが極めて有利であることが 確認される。従って、本発明に示されるような実電池に 即した電極製造方法を用いることにより、優れた性能の 電池を製造することができる。 [0042]以上本発明の好適な実施の形態例につき詳細な設明を加えたが、本発明はこの実施の形態例以外にも各種実施解検が可能である。例えば、実施の形態例として円筒型非水電解液二次電池を用いて説明したが、改立、非水電解液二次電池に関かすることができる。また、非水電解液二次電池に関ウすこれに属するリチウムイオン二次電池に適用しても同様の効果が得られることは論を待たない。 [0043]

「発明の効果」本発明の非水電解液二次電池によれば、 正極材として、成形部のタップ密度が1、7~2、1 gが く m³ の範囲を有するとともに、成形後の合剤密度が こ、6~3、0 5 g/ cm³ の範囲を有する正極材を 定して用いるものとなされる。これにより、本発明の正 極材は、電極材として要求される材料均質性、反応の均 質性、高天域性などの諸特性を全て満足し、従来のリチ ウムマンガン複合酸化物の製法では得られなかった環境 電解解に大磁池を実現できる。また、本発明に示される 範別の正極材によれば、実電池に即した電極製法を用い ることができることから、優れた性能の二次電池を安価 極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の非水電解液二次電池のセル内部を示す概略断面図である。

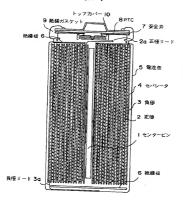
【図2】 本発明の非水電解液二次電池における電池容 量特性試験の結果を示すグラフである。

【図3】 本発明の非水電解被二次電池における負荷特 30 性試験の結果を示すグラフである。

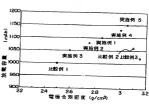
【図4】 本発明の非水電解液二次電池における充放電 サイクル特性試験の結果を示すグラフである。 【符号の説明】

1…センターピン、2…正極、3…負極、4…セパレータ、5…電池缶、6…絶縁板、7…安全弁、8…PT C、9…絶縁ガスケット、10…トップカバー





[図2]



(図3)

